

X 線光電子分光法による有機および 有機金属化合物の解析

X-ray Photoelectron Spectroscopy of Organic and Organometallic Compounds

土屋伸次*・妹尾学*

Shinji TSUCHIYA and Manabu SENŌ

1. 緒言

X線光電子分光法(ESCA あるいは XPS)はスウェーデンの K. Siegbahn らにより開発され、その有用性が認められて以来、数年のうちに数多くの成果が報告されるようになった。その原理、装置、基本的な実験結果についてはすでに多くの総説、成書¹⁾に解説されているので、ここではとくに最近の研究成果について検討を試みることにした。

現段階の研究の内容は大きく、1. 理論、2. 測定法 3. ケミカルシフト、4. 分子構造解析、5. 固体バンド構造解析、6. 表面解析に関するものなどに分類されるであろうが、本稿では、有機化合物、有機金属化合物への応用を中心に述べることにする。

このとき、まず問題になるのは構造解析に関するもので、たとえば cystin-s-dioxide²⁾、D-L 3, 5, 7-trimethyl-2-oxa-4-6-dithia-1-adamantanol および 4, 4'-thiobis-(γ -valerolactone)³⁾ についての結果などが代表的なものであり、これはケミカルシフトの構造化学的応用の方向を示唆するものである。

また化合物を構成する各原子の荷電状態の検討も広く行なわれている。これは電気陰性度やマデルングポテンシャルなどとの関連で述べられ、理論的計算との比較が検討されているが、それらすべてを紹介するわけにはいかないので、関心のある方は末尾にまとめた文献を参考にしていただきたい。

2. 有機化合物の ESCA

(1) 含窒素有機化合物

一般に N, S, P を含んだ化合物は荷電状態に興味深い点が多いので、これらについて多くの報告がある。ここでは、N を含んだ化合物について述べることにする。

D. N. Hendrickson は 56 種の窒素化合物の N (1s) 電子結合エネルギーを測定し、この値と CNDO と拡張 Hückel 法で計算した窒素原子の電荷の値との相関関係を求め、密接な関係を得ている⁴⁾。結合エネルギーは一般に、

$$E_b = E_{xray} - E_{kin} - \phi_{spec}$$

で表される E_b を用いている。ただし E_{xray} は入射 X 線

のエネルギー、 E_{kin} は光電子の運動エネルギー、 ϕ_{spec} はスペクトロメーターの仕事関数である。拡張 Hückel の結果は単一の直線関係で示されるが、CNDO の場合には 2 本の直線にわかれ、これは格子エネルギーの影響が入っているかいないかの違いによる。

また K. Siegbahn らによりアジドの三種の窒素の荷電状態が区別されたが、結合状態の異なる三種の窒素をもつ化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)](\text{NO}_2)$ に対する結果もきれいな分離がみられ、アデニン、シトシン、チミンについても結合状態の違いによりシフトがあることが示されている(図 1)⁵⁾⁶⁾。これらについても

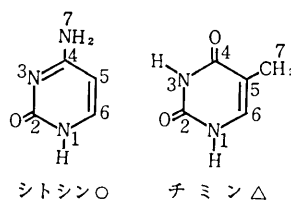
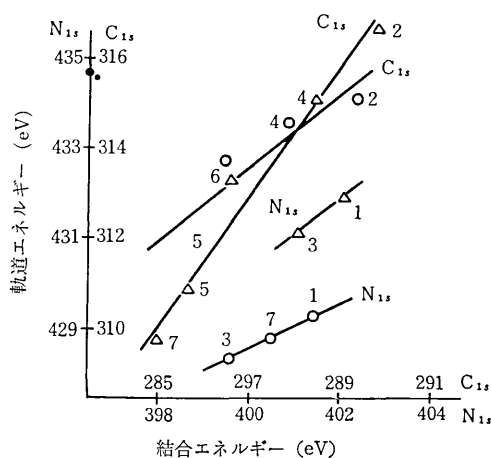


図 1 シトシンとチミンの軌道エネルギーと結合エネルギーの相関図

ab initio SCF LCAO 法による計算がなされ、分子間のマデルングポテンシャルを考慮に入れば、実験値は説明され、Mulliken の gross atomic charge との関係も成立することが示されている⁷⁾。

J. J. Jack らは四級窒素について検討し、結合エネルギーが、アンモニウム～ピリジニウム>イソキノリニウム>

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

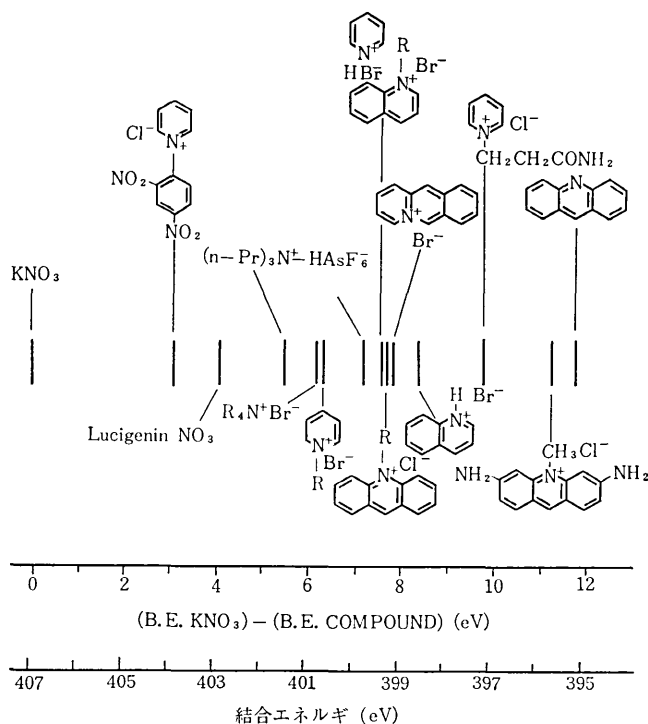


図 2 含窒素化合物の結合エネルギーの一般的傾向

キノリウム>アクリジニウム~ベンゾキノリジニウムの順序で減少することを示した(図2)⁹⁾。テトラアルキルアンモニウム塩 $R_4N^+X^-$ では、R による変化は少く、X による変化は電気陰性度とマデルングポテンシャルの関係によって変ることが示されている。ピリジニウム化合物の置換基効果はアルキル基では小さく、またメタ位に比べ、オルト、パラ位での効果が大きい。

プロトン化窒素塩基に関する研究もなされている⁹⁾。すなわちピリジン、ピラジン、1,2-,1,4-,1,5-ジアザナフタレン、1,2-,1,5-ジアミノナフタレン、1,10-フェナントロリン、2,2'-ビピリジルなどの N(1s) の結合エネルギーを測定し、プロトン化の効果が芳香環からの実質的な電子吸引によるものであることが示されている。そのシフト差は SCF データから得られた電荷の傾向によって説明される。

なお N についての基礎的データとして気体状の N_2 , NO, NO_2 , NH_3 , $(CH_3)_3N$ など 15 種の化合物について、そのケミカルシフトが測定され、原子電荷および経験的パラメータを用いて解析が行なわれている¹⁰⁾。

また同様に NH_3 や NO_2^- , NO_3^- , N_3^- の塩の N(1s) の結合エネルギーが測定され、*ab initio* SCF MO 法によって解釈されている¹⁾。また valence region の cyanide, nitrate についても論じられている²⁾。

(2) 含リン有機化合物

リン原子は基底状態で $(3s)^2(3p)^3$ の電子配置をもつので、d 軌道は関係がないように思われるが、3d 軌道

のエネルギーは軌道のエネルギーよりあまり大きくないので、結合に寄与する可能性がある。たとえば炭素との結合において、炭素の p_x 軌道はリンの d_{xz} 軌道と π 結合を作るので、結合は安定化すると考えられる。

D. N. Hendrickson らは 53 種のリンの化合物について測定を行ない、拡張 Hückel 法による解釈を試みているが、N の場合のようなよい相関関係は得られなかった¹³⁾。その原因は P-O の分極を過大に評価しているためであろう。また $NPCl_3$ の環状三量体に対する計算もなされ、 $3d_{xz}$ と $3d_{yz}$ は非等価な効果をもつことが示されている。

P-O の性質についての議論は多く¹⁴⁾⁻¹⁸⁾、たとえば PCl_3 と $POCl_3$ の結合エネルギーは $POCl_3$ の方が P(2p) で 2.5 eV, Cl(2p) で 0.9 eV だけ大きい。この原因は PCl_3 では P の孤立電子対によって P に大きな負のポテンシャルがあるのに対し、 $POCl_3$ では σ 配位と逆配位による分極した P-O のバナナ結合があるためであると考えられている。

逆配位の効果は R_3PM 型の 17 種の化合物についての測定からも明らかである¹⁹⁾。R はフェニル基、フェノキシル基、M は孤立電子対、酸素、イオウ、セレンである。M を電子対からセレンまで変えていっても P(2p) の結合エネルギーはほとんど変化しないが、それは π 結合の逆配位によって、電荷が同等化されているためであると説明されている。この $p\pi-d\pi$ 結合に対する *ab initio* LCAO MO SCF の結果や、³¹P NMR の結果もこのような説明の妥当性を示している。

次に、 $R(C_6H_5)_3P^+Y^-$ 型の四級リンに対する結合エネルギーについてふれておく²⁰⁾。Y⁻ を Cl^- , Br^- と変えると電気陰性度による効果が四級窒素の場合⁸⁾と同様に現われる。しかし結合エネルギーと R 置換基との相関関係はない。一方 ³¹P NMR のケミカルシフトとはよい相関関係があり、この結果は四級リン化合物では格子ポテンシャルや試料の荷電効果が極めて小さいことを示している(図3)。

(3) カルボニウムイオンおよびイリド

カルボニウムイオンに関する研究が G. A. Olah らによりなされている²¹⁾⁻²³⁾。核に近い電子の結合エネルギーはとくにその原子の形式電荷やその原子についている原子、原子団の電気陰性度あるいは電子吸引性に依存するので、電子が局在化した原子と非局在化した原子のスペクトルは異なるはずである。そこで電子の局在化したカルボニウムイオンの例として tert-ブチルカチオン(1)、非局在化した例としてトリチルカチオン(2)、トロピウムカチオン(3)を選び、その測定を行なった。

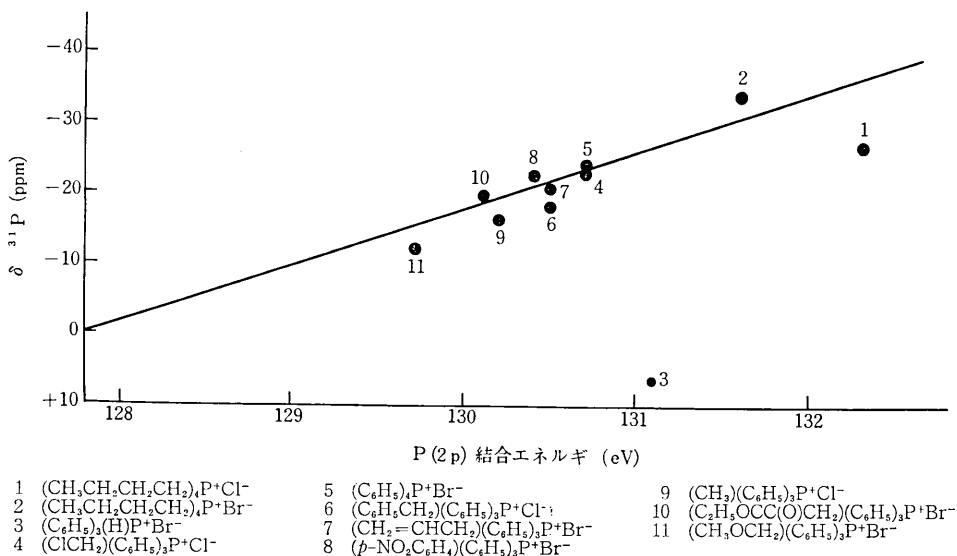


図 3 四級リン塩に対する P(2p) の結合エネルギーと ³¹P NMR のケミカルシフトとの相関関係

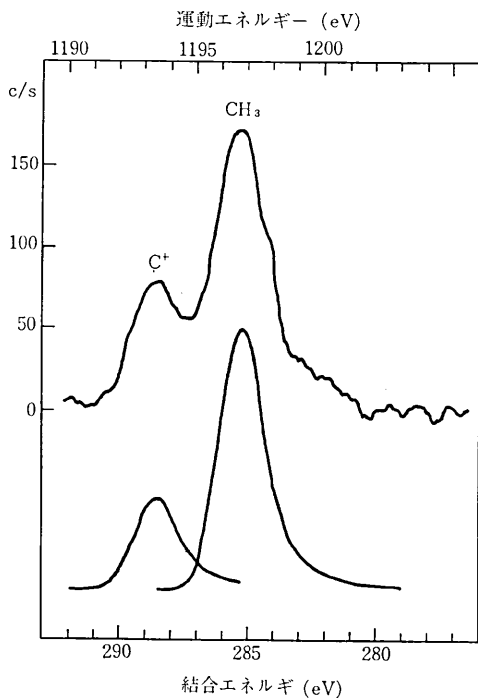
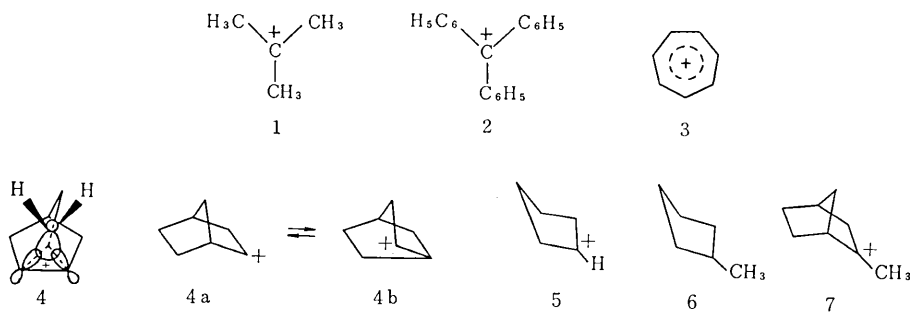


図 4 tert-ブチルカチオンの C(1s) 光電子スペクトル

tert-ブチルカチオンの C(1s) のスペクトルは 285.2 eV, 288.6 eV に面積比 3 : 1 のピークとしてあらわれる。この結果は Pople らの *ab initio* SCF LCAO MO による結果に近い。一方トリチルカチオン, トロピリウムカチオンでは 284.7 eV に 1 本のピークがあらわれるだけであるので, この場合電子は炭素原子上で非局在化していることがわかる²¹⁾。ただし基準としてグラファイトが用いられ, そのピークは 284eV にある (図 4)。

古典的カルベニウムイオンと非古典的カルボニウムイオンについても検討されている。イオン化過程のタイムスケールは 10⁻¹⁶sec のオーダーであるので, 光電子分光法による測定は分子の動的構造を知るために興味深い方法である。そこで非古典的カルボニウムイオンであると考えられているノルボルニルカチオン(4)をとり上げ, シクロペンチル(5), メチルシクロペンチル(6), 2-メチルノルボルニルカチオン(7)についての結果と比較検討する。

これらの結果はシクロペンチル, メチルシクロペンチルでは 2 本のピークがあらわれ, その差はそれぞれ 4.3 ± 0.5, 4.2 ± 0.2 eV であり強度比は 1 : 4, 1 : 5 であっ

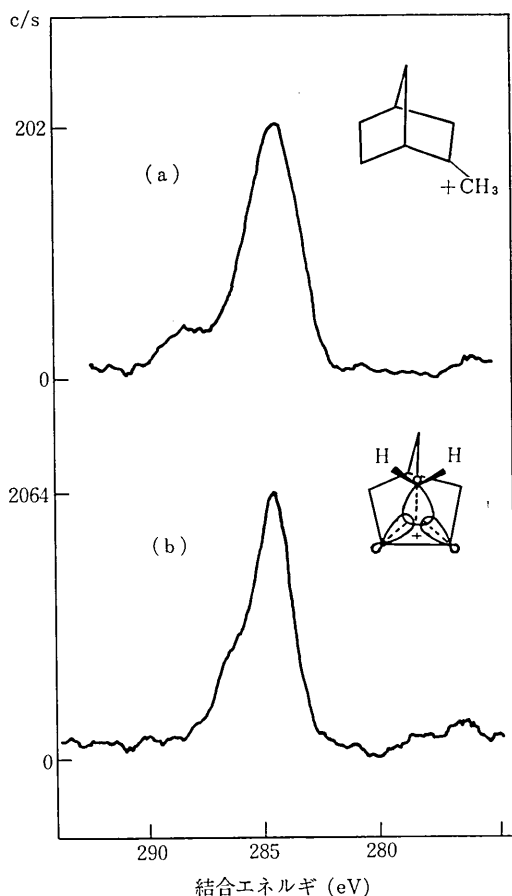


図5 ノルボルニルカチオン(a)と2-メチルノルボルニルカチオン(b)のC(1s)電子スペクトル

た。この場合、明らかに電荷の局在化が起っている。一方2-メチルノルボルニルカチオンでは2本のピーク差が3.7 eVとせばまり、いくぶんか σ 非局在化があることがわかる。ノルボルニルカチオンのスペクトルは小さいショルダをもつ1本のピークになっている。差は1.7 eV、強度比は2:5である。この結果はノルボルニルカチオンは古典的カルベニウムイオンではなく、非古典的なメチレンブリッジをもつ5配位カルボニウムイオン構造(4)を支持している(図5)²²⁾。

アシルカチオンの構造についても興味深い問題があり、アルキルオキソカルベニウムイオンとアリアルオキソカルベニウムイオンについて測定され、酸素のついた炭素とそのとなりの炭素の1s結合エネルギーの差 ΔE を使って論じられている。



オキシニウム, オキソカルベニウムイオン

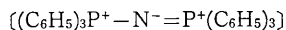
$$\Delta E_s(\text{CH}_3\text{CN})=3.0\text{eV}, \Delta E_s(\text{CH}_3\text{CO}^+)=6.0\text{eV}$$

$$\Delta E_s(\text{CH}_3\text{CO}^+)-\Delta E_s(\text{CH}_3\text{CN})=3.0\text{eV}$$

でこれは正電荷効果である。またアルキルに比べて、アリアルの方の ΔE_s が小さいのは非局在化によるため

ある。Paulingの電気陰性度を使って原子電荷をとし、問題の炭素の原子電荷の差を Δq とすると、 Δq と ΔE_s との間に直線関係があり、この関係を用いて CH_3CO^+ の原子電荷を求めると $\Delta q=1.09\pm 0.08$ となる。また計算によってカルベニウム型とオキシニウム型の Δq を求めると、それぞれ、1.3, 1.15となり CH_3CO^+ はオキシニウム型に近いことがわかる²³⁾。

一方、W. E. Swartzらはイリドの電荷状態をも調べている²⁴⁾。用いられたものはビス(トリフェニルホスフィン)イミニウム塩 $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{N}\}^+$ である。この電荷状態を調べるため、N(1s), P(2p)の結合エネルギーが測定された。N(1s)の値は397 eVであり、K, Siegbahnらの $\text{N}^-=\text{N}^+=\text{N}^-$ 型のアジドについての結果399.2 eV, 403.7 eVに比べてみると、その負荷電Nよりさらに負であることがわかる。P(2p)は133 eVで、これは四級のP(2p)の結合エネルギーと同じであるので正電荷をもつことがわかる。よって次の構造を支持する。



この場合対イオンを F^- , Cl^- , Br^- , I^- にしてもP(2p), N(1s)の値は変化しない。一般には電気陰性度の効果により、 F^- の場合結合エネルギーが高くなるのが普通であるが、この場合変らないのは格子ポテンシャルによる効果と互いに相殺するためであろう。

(4) フッ素化合物

フッ素化されたベンゼンについての結果も興味深い。これはD. W. Davisらによってなされたもので²⁵⁾、ベンゼン、モノフルオルベンゼン、*o*-, *m*-, *p*-ジフルオルベンゼン、3種のテトラフルオルベンゼン、ペンタフルオルベンゼン、ヘキサフルオルベンゼンについて測定している。

F(1s)のピークは1本であるが、C(1s)は C_6H_6 , C_6F_6 の場合を除いて2本のピークに分れる。これはFのついたCとHのついたCの違いによるものであり、FのついたCの方が高くでる(図6)。このシフトはつぎのように解釈された。まずフッ素置換されたベンゼンと水素置換された六フッ化ベンゼンの間の形式上の対称性がC(1s)のシフトに反映すると考えられ、つぎにCNDO波動関数によりそれぞれの核における静電ポテンシャルのシフトが計算され、定量的説明が試みられた。その結果は実験値とよく一致している。また原子電荷分析の結果もCNDOの結果とよい一致がみられる。オルト, メタ, パラの置換基位置の効果は明らかにあり、一フッ化ベンゼンのオルト, メタ, パラの炭素は $-0.05|e|$, $+0.02|e|$, $0.00|e|$ の電荷をもつ。またベンゼン上に置換されたフッ素原子は $-0.15|e|$ から $-0.20|e|$ の範囲の電荷をもち、一方フッ素のついた炭素は一フッ化ベンゼンでは $+0.23|e|$ 、六フッ化ベンゼンでは $+0.14|e|$ の電荷をもつことになる。

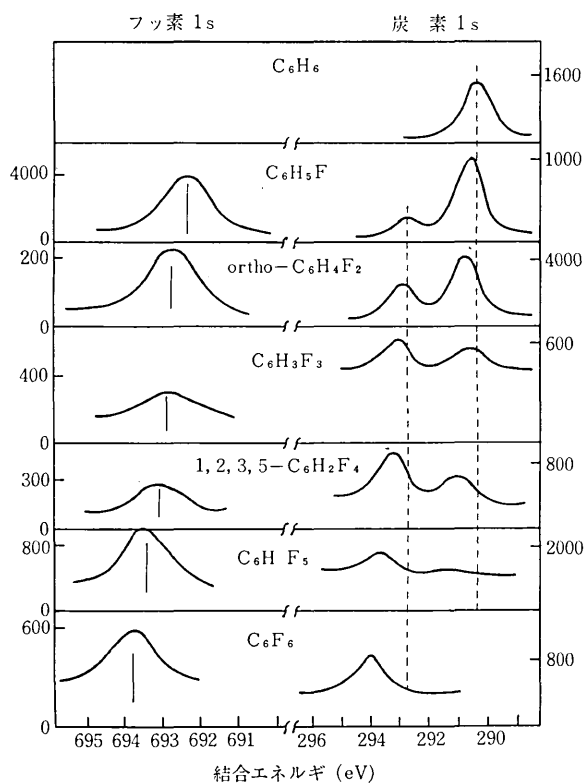


図 6 フルオロベンゼンの X 線光電子スペクトル (Mg K α)

このようにフッ素は電気陰性度が非常に高いため、大きな影響を与えやすい。したがってフッ素を含んだ化合物の研究は多く、高分子化合物についての測定もある。とくに固体試料は ESCA によって取扱い易く、高分解能 NMR による測定ができない不溶性高分子化合物に対する適用は非常に有用であると思われる。測定対象は $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, $(\text{CHF}-\text{CH}_2)_n$, $(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n$, $(\text{CF}_2-\text{CHF})_n$, $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ であってその値は図 7 のように整理される。二つの直線が平行であることはフッ素が増す

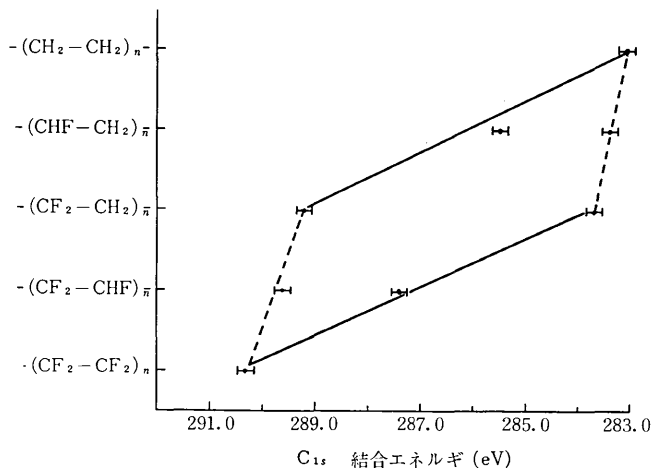


図 7 含フッ素ポリマーの C (1s) 結合エネルギーのシフト

にしたがって結合エネルギーも一定の割合で変化することを示している。また電荷と結合エネルギーとの相関についても論じられている²⁶⁾。

(5) その他

イオウリン化合物とくに tiono sulfur, tiolo sulfur については S(2s), S(2p) が測定され、その結合状態の違いが結合エネルギーを用いて論じられている²⁷⁾。P=S (thiono) より P-S-P (thiolo) の方が約 1eV だけ高い。P(2p) も測定されているが、この値は S の結合状態の差によってほとんど変化しない。

以上のように有機化合物についても今後の応用が期待できるような興味深い結果がでていますが、その外にも、単純な有機化合物メタン、エタン、エチレン、アセチレンなどについての結果があり²⁸⁾、またこれに関連したハロメタンについての系統的な測定もなされている²⁹⁾³⁰⁾。S, N あるいは O を含むヘテロ五員環についても測定され、非経験的、半経験的 LCAO MO 計算との比較が行なわれている³¹⁾。

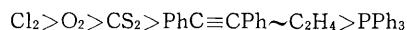
3. 有機金属化合物の ESCA

有機金属化合物の結合や構造についてはまた不明の点や解釈の困難な面が多い。ESCA によって、たとえば金属原子の酸化状態と結合エネルギーとの相関関係とか、実質電荷の問題など多少なりとも解釈が進むことが期待されている。

(1) Pt および Pd 錯体

Pt および Pd 錯体に関してはすでに数多くの化合物が合成され、その性質が調べられているが、Pt(4f) や Pd(3d) のイオン化断面積が大きいので、ESCA によっても扱い易い研究対象である。またこれらは d 軌道の電子が炭化水素の π 反結合性軌道へ逆配位するという Dewar-Chatt-Dancanson らのモデルとの関連においても興味ある結果が期待される。

K. Siegbahn らは $cis(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtL}_2$ ($\text{L}_2:\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, Cl_2 など) について測定を行なった³²⁾。トリフェニルホスフィン (Ph₃P) の C(1s) の結合エネルギーを基準にとれば、Pt(4f_{7/2}) の結合エネルギーは配位子が次の順序で変るにつれて減少することが示されている。



これは配位状態の減少に一致する。また結合距離などから P-Pt 間の結合状態も一定であることが述べられており、金属配位子間の電荷移動からこれらの化合物の配位子の幾何学性を論じ、それによって Pt と配位子間の結合性を明らかにしている。

(PR₃)MX₂ 型錯体 (M, Pt(II), Pd(II)) の *cis* 型, *trans* 型による結合エネルギーの変化も調べ

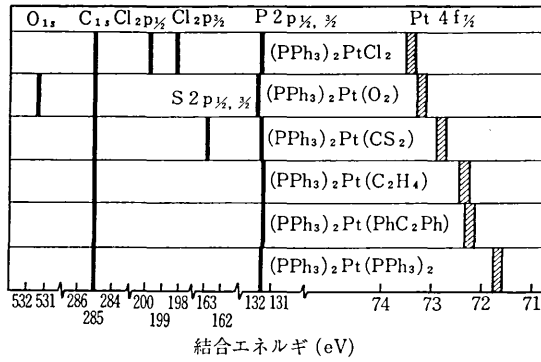


図 8 白金-ホスフィン錯体の光電子スペクトル

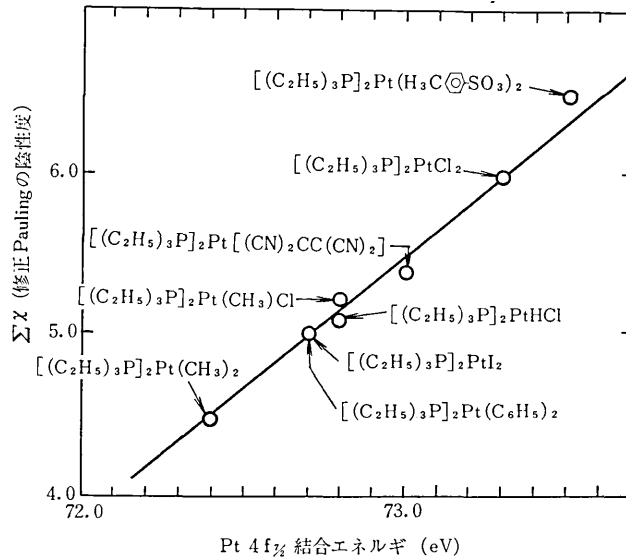


図 9 修正した Pauling の電気陰性度と Pt(4f_{7/2}) の結合エネルギーとの関係

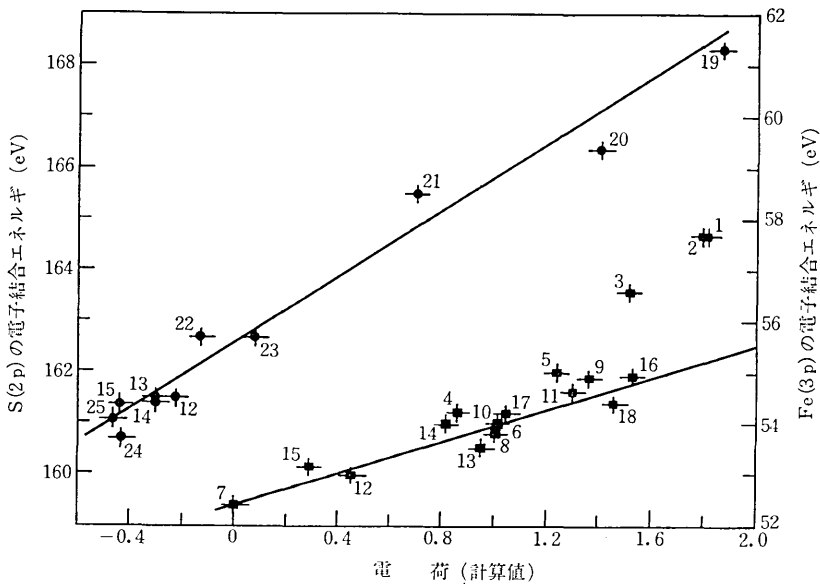


図 10 鉄および硫黄化合物における Fe(3p) と S(2p) の結合エネルギーと理論電荷との関係

られた³³⁾。この場合Mの結合エネルギーは変わらないが、XがClの場合、Clの結合エネルギーが *cis* 体ではかなり低くなる。Pにも多少変化がみられ、これらはX線結晶解析や核四極子共鳴の結果との比較検討がなされている。また構造上の問題として、橋かけ Cl と末端 Clとの結合エネルギーの間には約 1eV の差があるが、金属原子の結合エネルギーには変化はない。

白金化合物について、Ptの酸化状態と配位子の電子の性質がどのようにPtの電子結合エネルギーに反映するかを示した研究が、W. M. Riggsにより報告されている³⁴⁾。この結果は ESCA の方法が金属原子の酸化状態を決めるためにどのように使われ、また構造上の問題解決にどのように寄与するかを示している。たとえば形式酸化数がIVの試料を2種、IIの試料を23種、0の試料を2種測定し、この結果を用いてこれまではっきりと酸化状態が決められていない $(C_2H_5)_3P)_2Pt B_3H_7$ について議論を進めている。また Pauling の電気陰性度の修正を試み、電気陰性度と結合エネルギーとのよい直線関係を得ている。ただしこの関係は π 系配位子をもつ化合物については成り立たず、いくぶん高くするので、逆にこの結果から π 系の存在や結合状態を知ることができる (図 9)。

Jones らも Pd, Pt 化合物について一連の報文を発表した^{35)~37)}。これは逆配位の効果を σ 結合との比較において論じたものであり、たとえば, $Ph_3P, Ph_3P=O, Ni(PPh_3)_2Ni, Pd(PPh_3)_2Cl_2, Cd(PPh_3)_2Cl_2$ の P(2p), Cl(2p), M について測定し、P(2p)の結合エネルギーがフリーの PPh_3 と配位した PPh_3 で変わらないのは、結合による逆配位のためであるとしている³⁵⁾。

Jons らのもくろみは、 σ 結合 (P→M配位) と π 結合 (M→P配位) のそれぞれが錯体の化学結合にどの程度寄与するかを調べることにあつた。同様の試みはすでにあげた報告の中にもかなりあり、それらの結果はだいたい一致している。したがって、これまでいわれてきたように空の軌道をもつ配位子では金属原子からの逆の配位があり、それがかなりの程度結合に寄与するものであることが、実験的にも証明されたことになるであろう。

Jones らは次の報文で 13 種の Pd 化合物について測定を行ない、 π 受容性をもたない配位子では、結合エネルギーは電気陰性度によって説明されるが、 π 受容をもつ配位子、たとえば CN ではより大きな結合エネルギーのシフトがあることを示している³⁶⁾。また σ 供与性と π 受容性をあわせもつ NO などの混合配位子をもつ Pt 錯体についても報告している³⁷⁾。

(2) Fe, Ni および Co 錯体

Fe(3p)の結合エネルギーを測定し、拡張 Hückel による計算結果との比較検討が、L. N. Kramer らによりな

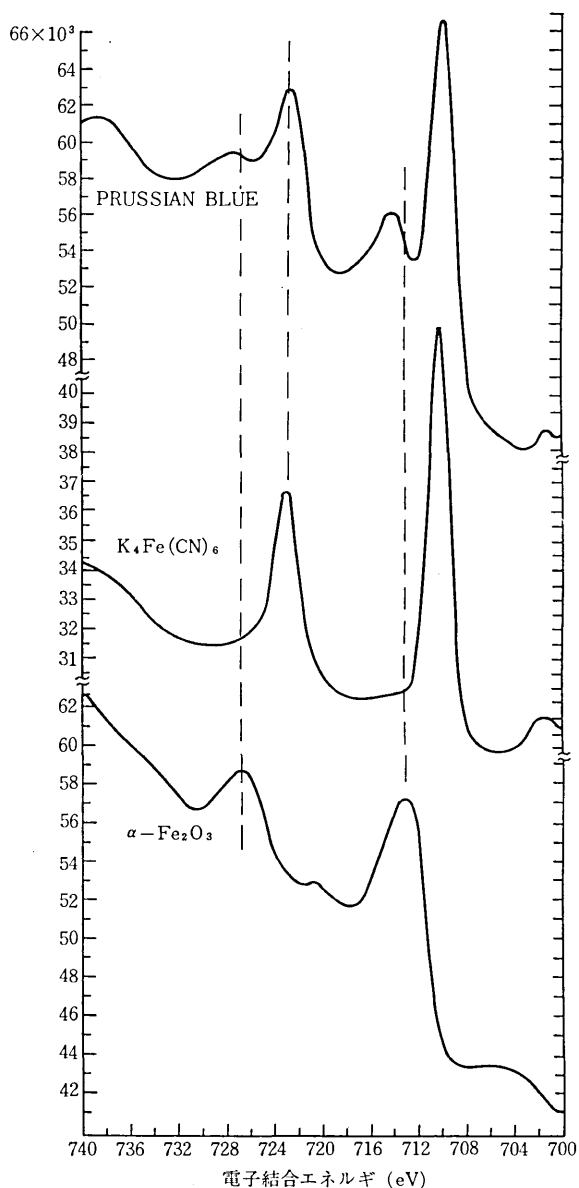
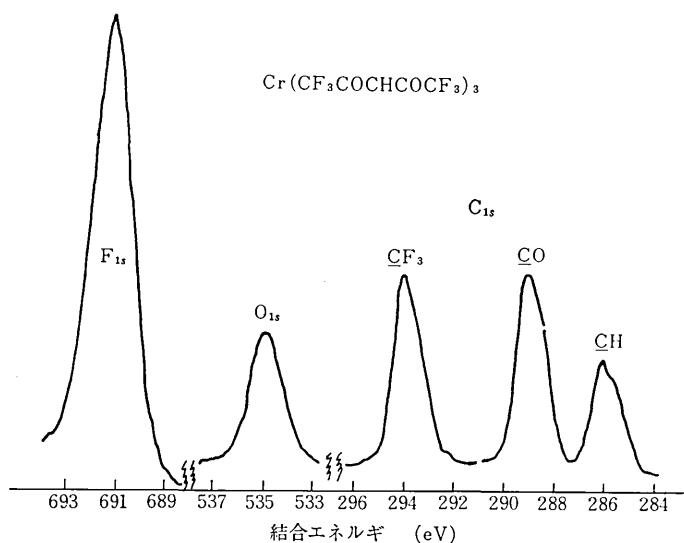


図 11 ヘキサシアノ酸鉄カリウムの光電子スペクトル

された³⁸⁾。データ処理や計算上の仮定に多少の問題を残しながらも、電荷の計算値と結合エネルギーの測定値との間にかなりよい直線関係がある (図 10)。

またヘキサシアノ酸鉄カリウム $KFe^{3+} \cdot Fe^{2+}(CN)_6$ の非等価の Fe の電荷状態をみているものもある³⁹⁾。この比較は $K_4Fe(CN)_6, K_3Fe(CN)_6, \alpha-Fe_2O_3, Fe_2(SO_4)_3, FeF_3$ との間でなされ、図 11 に示すようにヘキサシアノ酸鉄カリウムの四つのピークは $K_4Fe(CN)_6, \alpha-Fe_2O_3$ の二つのピークとそれぞれ一致している。ただし Fe(2p) の二つのピークは多重度が 1/2, 3/2 のものにそれぞれ対応している。

ジチオレート錯体についての測定が報告されてい

図 12 $\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の光電子スペクトル

る⁴⁰⁾。この錯体 $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_n]^{2-}$ (R; CF_3 , CF_3 , CN , C_6H_5 , H , CH_3) は種々の酸化状態をもつものを作ることができるという点で興味深い。3種の酸化状態をもった一連の $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2)_n^{2-}$ ($n=0, 1, 2$) の $\text{Ni}(2p)$ を測定すると 852.9 eV, 852.5 eV, 852.8 eV でほとんど変化がない。一方 $\text{S}(2p)$ は 161.1 eV, 160.8 eV, 160.5 eV と一応の変化がみられる。Ni(0) 錯体の結果との比較から Ni ジチオレート化合物の Ni は 0 価とみられ、酸化状態の差は配位子によることがわかる。

その他 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ³⁵⁾ や $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ⁴¹⁾ についての測定もあり、ニトロシル錯体については D. N. Hendrickson らの測定がある⁴⁾。

(3) その他

Cr 錯体について、D. T. Clark らが興味深い結果を発表している⁴¹⁾⁴²⁾。測定対象は $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ などである。半経験的 MO 計算によると、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ では π 相互作用が σ 相互作用より重要であり、これは IR の測定結果と一致する。したがって $\text{Cr}(\text{CO})_6$ では Cr から配位子 CO への電子移動が考えられるわけであり、実際、気相での CO に対する値を CO_2 との関連から固体状態へ修正した値 290.5 eV と比較すると、 $\text{C}(1s)$ の結合エネルギーは減少している。一方、中心 Cr の結合エネルギーは増加し、いくぶん正電荷になっている。またクロモセン $\text{Cr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ の C_5H_5 はフリーの C_5H_5 の値とくらべるといくぶん正に荷電し、中心 Cr は負電荷になっている。ところが $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の Cr は形式電荷が 0、 $\text{Cr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ の Cr は II であるとされているので、以上の結果は形式電荷が実質電荷といかにかけはなれたものであるかを示している。とくに $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の場合には π 相互作用が σ 相互作用に比べて強く、逆配位の効果が極めて強くでている

のに対して、 $\text{Cr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ の場合には、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ が比較的強い電子供与性をもっているために逆転したのであろう。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ についても同様の傾向がある⁴¹⁾。

また $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ においては $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ から Mn を通してカルボニルへの電子移動効果が認められている。

$\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の $\text{C}(1s)$ はきれいに分離しているので、図 12 に示しておく。面積比は $\text{C}_F : \text{C}_O : \text{C}_H = 2 : 2 : 1$ である。

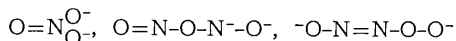
カルボニル金属やメタロセン系統の化合物の結合や構造には未解決の問題が多い。

たとえば $\text{Ni}(\text{CO})_4$ に対しては半経験的計算法によると、Ni はいくぶん負電荷をもつという結果がでていた。しかし実測によ

れば、他のカルボニル金属錯体と同様にいくぶんか正電荷をもつことがわかった。このように ESCA の測定が新しい重要な結果を与えることがある。

Cr に対するその他の測定結果もある⁴³⁾。また六ハロゲン化スズに関する報文もごく最近発表された⁴⁴⁾。

無機化合物に対する ESCA の報告は極めて多い^{45)~47)}。たとえば N_2O_3 が



のどの構造をとるかを定めるのに用いられている⁴⁾。

また触媒を含めた表面の問題^{48)~49)}、熱力学的データと ESCA によるデータとの比較^{50)~51)}、熱シフト⁵²⁾などについても報告されているが、本稿では、有機化合物を中心としているので、文献を示すにとどめる。

(1973年3月29日受理)

参 考 文 献

- 1) K. Siegbahn et al, "ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by Means of Electron Spectroscopy" Almquist and Wiksolls, Uppsala 1967; K. Siegbahn et al, "ESCA applied to Free Molecules" North Holland Publishing Co, Amsterdam 1969; 合志, 分光研究, **18**, 235 (1969); 久竹, 物性, **11**, 334, 379 (1970); 前田, 化学の領域, **24**, 410 (1970); 鈴木, 脇屋, 吉野, 分光研究, **19**, 18 (1970); 池田, 化学, **26**, 879 (1971); 黒田, 有化合, **30**, 942 (1972); D. M. Hercules, Anal. Chem., **44**, 106 R (1972); C. Nordling, Angew. Chem., **84**, 144 (1972),
- 2) Axelson, G. Hamrin, K. Fahlman, A. Nordling, C. Lindberg, B. T., Spectrochim. Acta, **23A**, 2015 (1967).
- 3) Hedman, T. Heden, P. Nordling, R. Nordling, C. Lindberg, Spectrochim. Acta, part A, **26**, 761 (1970).
- 4) D. N. Hendrickson, T. M. Hollander, W. L. Jolly, Inorg. Chem., **8**, 2642 (1969).
- 5) M. Barber, D. T. Clark, J. Chem. Soc. (D), **1970**, 23.

- 6) M. Barber, D.T. Clark, J. Chem. Soc., (D) 1970, 24.
- 7) V.D. Avoid, J. Chem. Soc., (D), 1971, 727.
- 8) J.J. Jack, D.M. Hercules, Anal. Chem., 43, 729 (1971).
- 9) L.E. Cox, J.J. Jack, D.M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6575 (1972).
- 10) P. Finn, P.K. Pearson, T.M. Hollander, W.L. Jolly, Inorg. Chem., 10, 378 (1971).
- 11) T.F. Wyatt, I.H. Hillier, V.R. Saunders, J.A. Connor, J. Chem. Phys., 54, 5311 (1971).
- 12) W.H. Morrison, Jr, D.N. Hendrickson, Inorg. Chem., 11, 2600 (1972).
- 13) M. Pelavin, D.N. Hendrickson, J.M. Hollander, W.L. Jolly, J. Phys. Chem., 74, 1116 (1970).
- 14) T. Demuyneck, A. Veiland, J. Chem. Soc., (D), 1970, 873.
- 15) I.H. Hillier, U.R. Saunders, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2475.
- 16) I.H. Hillier, U.R. Saunders, J. Chem. Soc., (A), 1971, 664.
- 17) I.H. Hillier, U.R. Saunders, J. Chem. Soc., (D), 1970, 1510.
- 18) M. Barber, J.A. Connor, M.F. Guest, I.H. Hillier, U.R. Saunders, J. Chem. Soc., (D), 1971, 943.
- 19) W.E. Morgan, W.T. Stec, R.G. Albridge, J.R.V. Wazer, Inorg. Chem., 10, 926 (1971).
- 20) W.E. Swartz, D.M. Hercules, Anal. Chem., 43, 1066 (1971).
- 21) G.A. Olah, G.D. Mateescu, L.A. Wilson, M.H. Gross, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7231 (1970).
- 22) G.A. Olah, G.D. Mateescu, J.L. Riemenschneider, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2529 (1972).
- 23) G.A. Olah, G.D. Mateescu, T.L. Riemenschneider, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7191 (1972).
- 24) Swartz, J.K. Ruff, D.M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5227 (1972).
- 25) D.W. Davis, D.A. Shirley, T.D. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6565 (1972).
- 26) C.R. Ginnard, W.M. Riggs, Anal. Chem., 44, 1310 (1972).
- 27) W.T. Stec, W.E. Moddeman, R.G. Albridge, T.R.V. Wazer, J. Phys. Chem., 75, 3975 (1971).
- 28) T.D. Thomas, J. Chem. Phys., 52, 1373 (1970).
- 29) T.D. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4184 (1970).
- 30) M.E. Schwartz, C.A. Coulson, L.C. Allen, J. Amer. Chem. Soc., 92, 447 (1970).
- 31) D.T. Clark, D.M.T. Lilley, Chem. Phys. Lett., 9, 234 (1971).
- 32) C.D. Cook, K.Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Tohansson, E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling, K. Siegbahn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1904 (1971).
- 33) D.T. Clark, D.B. Adams, J. Chem. Soc., D, 1971, 602.
- 34) W.M. Riggs, Anal. Chem., 44, 830 (1972).
- 35) J.R. Blackburn, R. Nordberg, F. Stevie, R.G. Albridge, M.M. Jones, Inorg. Chem., 9, 2374 (1970).
- 36) G. Kumar, J.R. Blackburn, R.G. Albridge, W.E. Moddeman, M.M. Jones, Inorg. Chem., 11, 296 (1972).
- 37) W.E. Moddeman, J.R. Blackburn, G. Kumar, K.A. Morgan, R.G. Albridge, Inorg. Chem., 11, 1715 (1972).
- 38) L.N. Kramer, M.R. Klein, Chem. Phys. Lett., 8, 183 (1971).
- 39) G.K. Wertheim, A. Rosenewalg, J. Chem. Phys., 54, 3235 (1971).
- 40) S.O. Grim, L.J. Matienzo, W.E. Swartz, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 94, 5116 (1972).
- 41) D.T. Clark, D.B. Adams, J. Chem. Soc., D, 1971, 740.
- 42) D.T. Clark, D.B. Adams, Chem. Phys. Lett., 10, 121 (1971).
- 43) D.N. Hendrickson, T.M. Hollander, W.L. Jolly, Inorg. Chem., 9, 612 (1970).
- 44) W.E. Swartz, P.H. Watt, Jr, E.R. Lippincott, J.C. Watts, J.E. Hisheey, Inorg. Chem., 11, 2632 (1972).
- 45) W.E. Swartz, Jr, K.T. Wynne, D.M. Hercules, Anal. Chem., 43, 1884 (1971).
- 46) R. Nordberg, H. Brecht, R.G. Albridge, A. Fahlman, T.R.V. Wazer, Inorg. Chem., 9, 2469 (1970).
- 47) K.S. Kim, N. Winograd, R.E. David, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6296 (1971).
- 48) D.A. Whan, J. Chem. Soc., D, 1972, 198.
- 49) T.S. Brinen, A. Melera, J. Phys. Chem., 76, 2525 (1972).
- 50) W.L. Jolly, D.N. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1863 (1970).
- 51) W.L. Jolly, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3260 (1970).
- 52) M.A. Butler, G.K. Wertheim, D.L. Rousseau, S. Hüfner, Chem. Phys. Lett., 13, 473 (1972).

